

アクリロニトリルなど電子吸引性の置換基をもつビニル化合物では、開始剤からビニルモノマーへの電子移動により、アニオン重合反応が開始されることが知られている。アニオン重合反応の開始過程では、開始剤からの電子移動によりビニルモノマーの C=C 二重結合が開裂し、カルボアニオンが生成する。このカルボアニオンとモノマーとの反応が連鎖的に進行することで、鎖状の高分子が成長する。しかしこの鎖状高分子の成長過程が、環化反応により妨げられる例が報告されている。例えば、メチル置換アクリロニトリルの重合反応では、3量体で環化反応が起きて、6員環構造をもつシクロヘキサン誘導体が主生成物として得られてしまう[1]。このような、重合反応を停止させてしまう環化反応と、鎖状高分子を与える成長反応との分岐点については、反応素過程に関する研究がなされておらず、その反応機構は明らかではない。分子クラスターの気相分光研究は、重合反応で生成する2量体や3量体などのオリゴマーを質量選別して観測できるため、重合反応初期過程の反応素過程に関して知見を得ることができる。

本研究では、アクリロニトリル (AN; $\text{CH}_2=\text{CHCN}$) 3量体負イオン $(\text{AN})_3^-$ の赤外光解離分光を、Ar tagging 法を用いて行った。さらに、反応経路探索プログラム GRRM を用いて $(\text{AN})_3^-$ の重合反応経路 (図1) を求め、赤外光解離分光の実験結果と比較した[2]。その結果、AN 3分子がばらばらのクラスター (EQ0) から環状化合物 (EQ7) を生成する反応経路を発見した。この環状化合物は従来の研究[3]で提唱されていた構造であるが、さらに本研究では鎖状化合物 (EQ1-EQ6) がその環化反応の中間体として存在することを初めて明らかとした。反応経路上で EQ4 → EQ5 の回転異性化における反応障壁が、他の反応の障壁に比べて高いことがわかり、環化反応のボトルネックとなることがわかった。すなわち EQ4 の回転異性化が起こる前に、AN 分子が EQ4 に付加すれば環化反応は抑制され、鎖状高分子が成長すると考えられる。本研究は、広島大学の井口佳哉准教授、江幡孝之教授、豊田理研の大野公一フェローとの共同研究として行った。

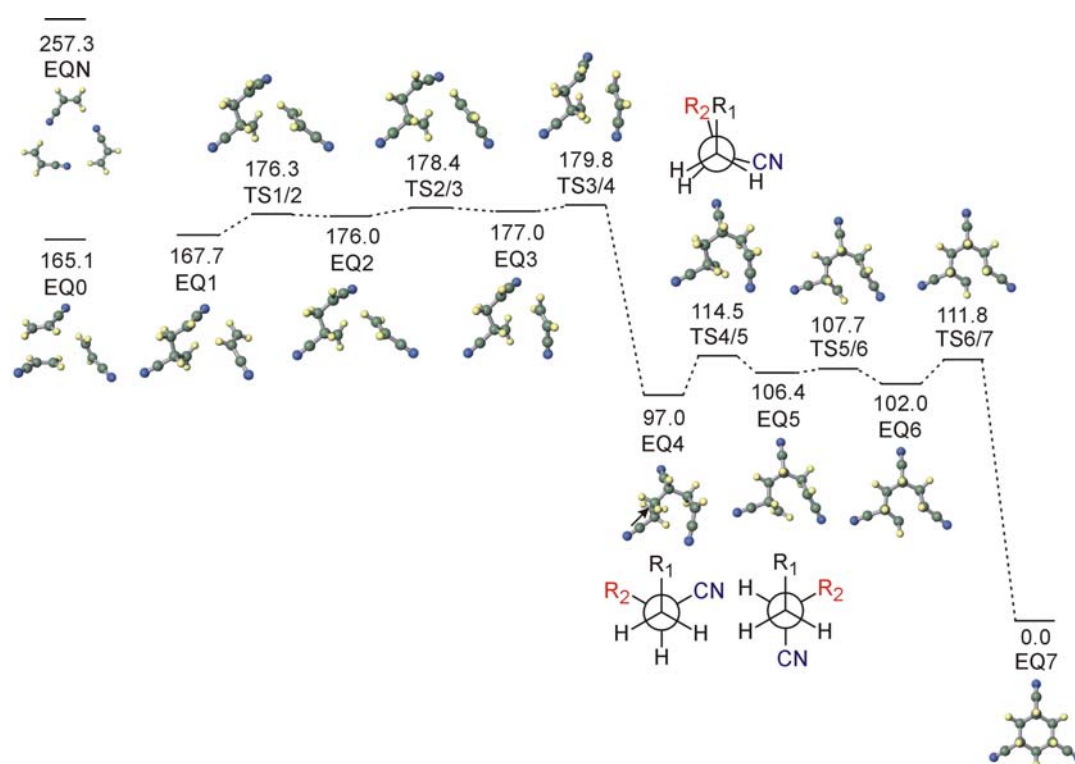


図1 $(\text{AN})_3^-$ の重合反応経路。反応経路を M06-2X/6-31++G**, 平衡構造(EQ)・遷移状態(TS)の構造最適化とエネルギーを M06-2X/aug-cc-pVDZ を用いて計算。数字は相対エネルギー (kJ/mol)。

[1] Shabtai, J.; Ney-Igner, E.; Pines, H. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1158-1162.

[2] Ohshimo, K.; Inokuchi, Y.; Ebata, T.; Ohno, K. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7937-7942.

[3] Tsukuda, T.; Kondow, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9555-9564. など